

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—28947

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 61 K 7/02

識別記号

庁内整理番号  
7432—4C

⑬ 公開 昭和55年(1980)2月29日

発明の数 2  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 化粧品及びその製造方法

⑮ 特 願 昭53—102178

⑯ 出 願 昭53(1978)8月22日

⑰ 発 明 者 宮田暉夫

東京都新宿区下落合3の6の29

⑱ 発 明 者 川村康彦

横須賀市三春町6の86

⑲ 出 願 人 株式会社高研

東京都新宿区下落合3—5—18

⑳ 代 理 人 弁理士 土屋勝 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

化粧品及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. pH 4 以下及び pH 5 以上において可溶性のコハク化コラーゲンと、pH 9 以下において可溶性のエステル化コラーゲンとの少なくとも一方を含有することを特徴とする化粧品。

2. コラーゲン分子の末端部分に存在するテロペプチドを選択的に除去してアテロコラーゲンを生成させる工程と；このアテロコラーゲンをコハク化及び／又はエステル化して所定の pH 領域（特に中性 pH 領域）での溶解性が増大したコラーゲンを生成させる工程と；この生成したコハク化コラーゲン及び／又はエステル化コラーゲンを主として油脂、アルコール類、界面活性剤及び水等からなる混合物中に乳化混合するか、或いは主としてアルコール類及び水（必要あれば界面活性剤）等からなる混合物中又は水中に溶解させる工程とを有することを特徴とする化粧品の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は化粧品及びその製造方法に関する。

コラーゲンは動物の皮膚を形成する主要タンパク質であるが、特にコラーゲン分子の両末端部に存在するテロペプチドが除去されたアテロコラーゲンはアレルギー反応を起さず、皮膚の傷の回復を促し、日やけなどの炎症阻止効果があり、化粧品のモイストチャー効果を高め、更になめらかな使用感を付与せしめる効果がある。

アテロコラーゲンは、通常、動物の真皮部分のコラーゲンをプロテアーゼで処理し、分子末端のテロペプチドを除去して可溶化し、精製して製造するが、このまゝのアテロコラーゲンは、一般の酸可溶性コラーゲンと同様に、等電点が 7～9.5 に存在し、pH 5 以上では沈澱を生成し、溶解性が悪い。従つて pH 5 以下の酸性領域に於てのみ溶解度が高い。このため、通常の化粧品の pH 5～9 では配合が困難となることが多い。更に、化粧品配合剤としてよく使用されるハイドロキシエチルセルローズ、カルボキシメチルセルローズ、アルギ

ン酸ソーダ、コンドロイチン硫酸、カルギキシルニールポリマーなどとは複合物を形成し、沈澱を形成し、配合が不可能である。また、ポリエチレングリコールなどの高分子アルコール類との相溶性が悪く、配合が困難となる。

本発明はこのような困難を克服すべくなされたものであつて、pH 4 以下（望ましくは 2~4）及び pH 5 以上（望ましくは 5~12）において可溶性のコハク化コラーゲンと、pH 9 以下において可溶性のエステル化コラーゲンとの少なくとも一方を含有することを特徴とする化粧品に係るものである。

即ち、本発明によれば、アテロコラーゲンのコハク化により、コラーゲン分子の側鎖に存在するアミノ基をカルギキシル基に変え、これによりコラーゲンの実効電荷を負にし、等電点を 4~5 に変化させた。このコハク化アテロコラーゲンは上記の困難を克服するのに十分な性質を有しており、容易に各種化粧品に配合可能であると同時に、O/W型の乳化物のみならず、W/O型の親油性乳化物

(3)

液となる。次いでアセトンもしくはエタノール中に溶解した無水コハク酸を上記のコラーゲン分散液中に攪拌下に徐々に加える。コラーゲン分散液のpHを9に常時調節保持するために1Nカセイソーダを加える。反応の終了点は、コラーゲン沈澱物が完全に溶解した点とする。反応終了後、コラーゲン液のpHを4.5に調節してコハク化アテロコラーゲンを沈澱させ、遠心分離で集めたのち、くり返し水洗する。このコハク化アテロコラーゲンは、pH 4 以下及び pH 5 以上でよく水に溶ける。一方、アテロコラーゲンのエステル化は例えば次の方法により行なう。まずアテロコラーゲンの乾燥粉末を、0.01Nの塩酸を含む無水エタノール中に1週間浸漬する。浸漬後エタノールで数回洗浄し、風乾する。このエステル化アテロコラーゲンはpH 9 以下の水溶液に溶ける。エタノールの代りにメタノールを使用することも出来る。

本発明によれば、以上のコハク化もしくはエステル化コラーゲンの一方又は両方は、各種アルコール類、化粧品配合剤等との相溶性を増大せしめ

(5)

への配合も容易となつた。従つてコハク化コラーゲンは化粧品への応用範囲を大きく広げた。また同様なコラーゲンの改良は本発明によるエステル化コラーゲンによつても達成された。即ち、エステル化により、コラーゲン分子の側鎖に存在するカルギキシル基をプロックすると、コラーゲンの等電点は10~11に移動し、pH 9 以下の全領域で可溶性となり、各種化粧品への配合が非常に容易になる。この場合、エステル化コラーゲンの実効電荷は正になるので、アルギン酸ソーダやコンドロイチン硫酸ソーダなどのように負の実効電荷をもつ高分子物質との配合は、沈澱を生成するため不可能となるので、これらとの配合はさけるべきである。

アテロコラーゲンは、通常、動物の皮膚、特に牛皮の真皮層の不溶性コラーゲンを原料として製造される。アテロコラーゲンのコハク化は例えば次のようにして行なう。まず1~5%のアテロコラーゲン液（pH 3）を1Nカセイソーダ液でpH 9 に調節する。pH 9 でアテロコラーゲンは繊維性沈

(4)

た後、クリーム類、乳液類、ローション類、日やけ止め剤、化粧用アンダーコーティング剤、パツク剤、シャンプー類、リンス類、フアンデーション類等に含有せしめて、皮膚の保護トリートメントの効果を向上せしめることも特徴である。即ち、本発明による化粧品の製造方法は、コラーゲン分子の末端部分に存在するテロペプチドを選択的に除去してアテロコラーゲンを生成される工程と；このアテロコラーゲンをコハク化及び/又はエステル化して所定のpH領域（特に中性pH領域）での溶解性が増大したコラーゲンを生成させる工程と；この生成したコハク化コラーゲン及び/又はエステル化コラーゲンを主として油脂、アルコール類、界面活性剤及び水等からなる混合物中に乳化混合するか、或いは主としてアルコール類及び水（必要あれば界面活性剤）等からなる混合物中又は水中に溶解させる工程とを有することを特徴とするものである。

次に、本発明による化粧品及びその製造方法を実施例に付き更に詳細に説明する。

(6)

## 実施例1(化粧水)

下記(A)、(B)の調製液を作成する。

(A) コハク化アテロコラーゲン2%液	5.0 0 %
精製水	8 3.8 0 %
アラントイン	0.2 0 %
グリセリン	3.0 0 %
(B) エタノール	7.0 0 %
パラオキシ安息香酸メチル	0.2 0 %
香料	0.2 0 %
親水性活性剤	0.6 0 %
計	1 0 0.0 0 %

(A)の成分を調製するには、精製水中にアラントイン、グリセリンを溶解後、コハク化アテロコラーゲンに徐々に加え均一とする。また(B)の成分を混合、溶解後、(A)層に(B)層を加えて均一とし、伊過後に製品とする。

本化粧水ではコハク化アテロコラーゲン2%液を5.0 0 %配合しているが、8 0 %まで配合可能である。またエステル化アテロコラーゲン2%液も3 0 %まで配合可能である。従来のアテロコラ

(7)

(D) コハク化アテロコラーゲン2%液	5.0 0 %
計	1 0 0.0 0 %

油層(A)及び水層(B)を72℃～75℃に加温溶解し、(B)に(A)を徐々に加えて乳化したのち、冷却を行う。40℃にて(C)の香料を添加し、35℃以下にて(D)のコハク化アテロコラーゲン中に乳液の一部を加え、よく混合均一化したのち、乳液中に加え、均一にする。

本乳液ではカルボキシビニルポリマーを使用しており、従来のアテロコラーゲンでは配合不可能であつたが、コハク化アテロコラーゲン2%液では8 0 %まで配合可能である。なおエステル化アテロコラーゲンは配合不可能である。本乳液は皮膚の保護の他、日やけ炎症抑止にも効果があつた。

## 実施例3(弱油性クリーム)

下記(A)～(D)を調製する。

(A) 親油性モノステアリン酸グリセリン	4.0 0 %
セタノール	2.0 0 %
ステアリン酸	2.0 0 %
ラノリン	1.0 0 %
ミリスチン酸イソプロピル	2.5 0 %

(9)

ーゲン2%液では1 0 %以上の配合は沈澱を生成して不可能であつた。本化粧水は皮膚の保護の他、日やけ後の皮膚の炎症抑止にも効果がある。

## 実施例2(乳液)

下記(A)～(D)を調製する。

(A) ミリスチン酸イソプロピル	3.0 0 %
自己乳化型モノステアリン酸グリセリン	1.0 0 %
親油性モノステアリン酸グリセリン	1.0 0 %
スクワラン	1.0 0 %
メチルポリシロキサン	0.2 5 %
セタノール	1.0 0 %
ステアリルアルコール	1.0 0 %
パラオキシ安息香酸プロピル	0.0 5 %
(B) 精製水	8 1.6 5 %
カルボキシビニルポリマー	0.1 0 %
ラウリル硫酸ナトリウム	0.3 5 %
トリエタノールアミン	0.2 5 %
プロピレングリコール	4.0 0 %
パラオキシ安息香酸メチル	0.1 5 %
(C) 香料	0.2 0 %

(8)

オリーブ油	9.0 0 %
スクワラン	2.0 0 %
親油性活性剤	1.0 0 %
親水性活性剤	1.0 0 %
パラオキシ安息香酸プロピル	0.1 0 %
(B) 精製水	6 4.4 0 %
プロピレングリコール	5.0 0 %
パラオキシ安息香酸メチル	0.1 0 %
カルボキシビニルポリマー	0.2 0 %
トリエタノールアミン	0.5 0 %
(C) 香料	0.2 0 %
(D) コハク化アテロコラーゲン2%液	5.0 0 %
計	1 0 0.0 0 %

油層(A)及び水層(B)を72℃～75℃に加温溶解し、(B)に(A)を徐々に加えて乳化したのち、冷却を行う。40℃にて(C)の香料を添加し、35℃以下にて(D)のコハク化アテロコラーゲン2%液中にクリームの一部を加え、混合均一化したのち、クリーム中に加え、均一にする。

本クリームもカルボキシビニルポリマーを使用

しており、従来のアテロコラーゲン及びエステル化アテロコラーゲンは配合不可能である。コハク化アテロコラーゲン2%液は50%まで配合可能である。本クリームは皮膚の保護に効果がある。

#### 実施例4（油性クリーム）

下記(A)～(D)を調製する。

(A)流動パラフィン	25.00%
ミリスチン酸イソプロピル	10.00%
ラノリン	2.00%
セタノール	5.00%
パラフィン	1.00%
ミツロウ	10.00%
親油性活性剤	4.00%
親水性活性剤	3.50%
パラオキシ安息香酸プロピル	0.10%
(B)精製水	23.40%
パラオキシ安息香酸メチル	0.10%
ホウ砂	0.70%
(C)香料	0.20%
(D)コハク化アテロコラーゲン2%液	10.00%

03

(D)コハク化アテロコラーゲン2%液 10.00%

計100.00%

(A)の成分を加温溶解し、均一化したのち、冷却を行う。40℃にて(B)を加えて均一化する。更に(C)の香料を添加し、35℃以下にて(D)のコハク化アテロコラーゲン2%液を加え、均一化する。

本パックでは、従来のアテロコラーゲン2%液では8%しか配合可能でなかったが、コハク化アテロコラーゲン2%液は70%まで、エステル化アテロコラーゲン2%液では30%まで配合可能であつた。

#### 実施例6（ファンデーション）

下記(A)～(D)を調製する。

(A)ミリスチン酸イソプロピル	10.00%
流動パラフィン	5.00%
親油性モノステアリン酸グリセリン	3.00%
ステアリン酸	1.70%
パラオキシ安息香酸プロピル	0.10%
(B)精製水	44.53%
パラオキシ安息香酸メチル	0.20%

03

計100.00%

油層(A)及び水層(B)を72℃～75℃に加温溶解し、(A)に(B)を徐々に加えて乳化したのち、冷却を行う。40℃にて(C)の香料を添加し、35℃以下にて(D)のコハク化アテロコラーゲン2%液中にクリームの一部を加え、混合均一化したのち、クリーム中に加え、均一にする。

本クリームでは油性の為に従来のアテロコラーゲンは配合不可能であつたが、コハク化アテロコラーゲン2%液では30%まで、エステル化アテロコラーゲン2%液では20%まで配合可能である。

#### 実施例5（パック）

下記(A)～(D)を調製する。

(A)トラガント	2.00%
パラオキシ安息香酸メチル	0.20%
プロピレングリコール	5.00%
精製水	76.00%
(B)酸化チタン	1.50%
(C)香料	0.30%

04

プロピレングリコール 13.00%

カルボキシメチルセルローズナトリウム 0.20%

天然ケイ酸アルミニウム 0.80%

トリエタノールアミン 0.70%

ラウリル硫酸ナトリウム 0.72%

酸化チタン 12.00%

ベンガラ 1.70%

黄酸化鉄 0.80%

黒酸化鉄 0.25%

(C)香料 0.30%

(D)コハク化アテロコラーゲン2%液 5.00%

計100.00%

油層(A)を75℃～82℃に加温溶解し、一方(B)の水層を75℃～80℃に加温溶解して混合均一化したのち、(B)に(A)を徐々に加え、乳化したのち、冷却する。40℃にて(C)の香料を添加し、35℃以下にて(D)のコハク化アテロコラーゲン2%液を加え、均一化する。

本ファンデーションでは、カルボキシメチルセルローズナトリウムを使用しており、従来のアテ

04

ロコラーゲンやエステル化アテロコラーゲンは配合不可能であるが、コハク化アテロコラーゲン2%液は30%まで配合可能である。コハク化アテロコラーゲンはフアンテーションの刺激作用から皮膚を保護する効果がある。

#### 実施例7 (シャンプー)

下記(A)~(D)を調製する。

(A) ラウリル硫酸トリエタノールアミン	5.0 0 %
ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	5.0 0 %
ラウロイルサルコシナトリウム	2 0.0 0 %
マホカド油	1.0 0 %
パラオキシ安息香酸プロピル	0.1 0 %
(B) 精製水	5 3.3 0 %
パラオキシ安息香酸メチル	0.1 0 %
(C) 香料	0.5 0 %
(D) コハク化アテロコラーゲン2%液	1 0.0 0 %
計	1 0 0.0 0 %

(A)及び(B)の各層をそれぞれ70℃~75℃に加温溶解したのち、(B)に(A)を徐々に加える。その後、冷却を行い、40℃にて(C)の香料を添加し、35

(4)

加温溶解したのち、(A)に(B)を徐々に加える。その後、冷却を行い、40℃にて(C)の香料を添加し、35℃以下にて(D)のコハク化アテロコラーゲン2%液を加え、均一化する。

本リンスでは、従来のアテロコラーゲンは配合不可能であるが、コハク化アテロコラーゲン2%液では60%までエステル化アテロコラーゲン2%液では20%まで配合可能である。

#### 実施例9 (アンダーコーティング剤)

下記(A)~(C)を調製する。

(A) 精製水	6 9.6 0 %
無水ケイ酸	4.5 0 %
カルボキシメチルセルロースナトリウム	0.5 0 %
(B) プロピレングリコール	1 0.0 0 %
コハク化アテロコラーゲン2%液	5.0 0 %
(C) エタノール	5.0 0 %
香料	0.2 0 %
パラオキシ安息香酸メチル	0.2 0 %
計	1 0 0.0 0 %

(A)の成分を加温溶解したのち、冷却し、常温と

(4)

以下にて(D)のコハク化アテロコラーゲン2%液を加え、均一化する。

本シャンプーでは、従来のアテロコラーゲンは5%しか配合可能でないが、コハク化アテロコラーゲン2%液では50%までエステル化アテロコラーゲンでは25%まで配合可能である。

#### 実施例8 (リンス)

下記(A)~(D)を調製する。

(A) 塩化ステアリルジメチルアンモニウム	5.0 0 %
パラオキシ安息香酸メチル	0.2 0 %
プロピレングリコール	3.0 0 %
エチルセルローズ	0.5 0 %
精製水	7 4.8 0 %
(B) オリーブ油	2.0 0 %
セタノール	5.0 0 %
親水性活性剤	4.0 0 %
(C) 香料	0.5 0 %
(D) コハク化アテロコラーゲン2%液	5.0 0 %

計 1 0 0.0 0 %

水層(A)及び油層(B)をそれぞれ70℃~75℃に

(4)

する。(B)の成分を混合均一化したのち、(A)に(B)を加え、均一とする。更に(C)の成分を溶解後に加えて均一化する。

本アンダーコーティング剤では、従来のアテロコラーゲン及びエステル化アテロコラーゲンの配合は不可能であるが、コハク化アテロコラーゲン2%液では50%まで配合可能である。本アンダーコーティング剤は化粧の下地としては皮膚の保護や化粧の仕上りに有効である。

#### 実施例10 (洗顔クリーム)

下記(A)~(D)を調製する。

(A) ラウリル酸ジエタノールアミド	5.0 0 %
モノステアリン酸ポリエチレングリコール	5.0 0 %
N-アシル-L-グルタミン酸ナトリウム	2 3.0 0 %
オリーブ油	1.0 0 %
セタノール	0.5 0 %
ステアリン酸	0.5 0 %
パラオキシ安息香酸プロピル	0.1 0 %
(B) プロピレングリコール	1 0.0 0 %
DL-ピロリドンカルボン酸ナトリウム液(50%)	5.0 0 %

(4)

パラオキシ安息香酸メチル	0.10%
精製水	44.30%
(C)香料	0.50%
(D)コハク化アテロコラーゲン2%液	5.00%
計100.00%	

(A)及び(B)の各層を72℃～75℃に加温溶解後、(A)に(B)を徐々に加える。その後、冷却し、40℃にて(C)の香料を添加し、35℃以下にて(D)のアテロコラーゲンを加え、均一化する。

本洗顔クリームでは、従来のアテロコラーゲン及びエステル化アテロコラーゲンは配合不可能であるが、コハク化アテロコラーゲン2%液では30%まで配合可能である。

以上、実施例で述べた如く、コハク化アテロコラーゲン及びエステル化アテロコラーゲンは従来の無修飾アテロコラーゲンより化粧品中に容易に配合可能であり、とくにコハク化アテロコラーゲンは酸性基をもつ高分子ともよく配合し、応用範囲が非常に広がる。従つてアテロコラーゲンのもつ生物学的効果を各種化粧品に附与することが

可能となる。なお、上述のコハク化アテロコラーゲンとエステル化アテロコラーゲンは、特定のpHにおいては同時に添加することができる。

代理人	土屋 勝
"	飯 阪 泰 雄
"	辻 坂 宏
"	松 村 修